

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-253720

(43)Date of publication of application : 01.10.1996

---

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

C09D 17/00

C09D167/00

---

(21)Application number : 07-058953

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 17.03.1995

(72)Inventor : MAEDA SATOSHI  
SHIMOMURA TETSUO  
HOTSUTA YASUNARI  
YAMADA YOZO

---

## (54) WATER-BASE DISPERSION OF COLORED FINE PARTICLE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a water-base dispersion of colored fine particles which has excellent characteristics as a recording material, giving a high-quality record, by compounding fine particles made mainly from a polyester resin colored by a hydrophobic dye with fine hollow synthetic resin particles.

**CONSTITUTION:** This dispersion contains 0.1-40wt.% fine particles made mainly from a polyester resin colored with a dye insol. or hardly sol. in water and sol. in an org. solvent and 0.5-15wt.% fine hollow synthetic resin particles having an average outer diameter of 0.1-2.0 $\mu$ m and having hollows inside. Pref. the hollows inside the hollow particles are filled with water, more correctly filled with a water-base dispersion medium for an ink jet ink. The hollow particles are pref. nonswellable with a lower alcohol and/or an alkylene glycol and/or an alkanolamine which is a water-sol. org. compd. used as an ink additive.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-253720

(43)公開日 平成8年(1996)10月1日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P T F		C 0 9 D 11/00	P T F
17/00	P U J		17/00	P U J
167/00	P L B		167/00	P L B

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平7-58953

(22)出願日 平成7年(1995)3月17日

(71)出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72)発明者 前田 郷司

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 下村 哲生

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 堀田 泰業

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 着色微粒子水分散体

(57)【要約】

【目的】 高品位な画像記録、印字が可能であり、かつ高い信頼性と保存安定性を両立する記録剤として有用な着色樹脂水系分散体の提供。

【構成】 疎水性染料、好ましくはイオン性基含有ポリエステル樹脂、親水性溶剤を混合溶解し、水を加えて乳化後に脱溶剤して着色されたポリエステル微小粒子を得る。これに好ましくはアルコール類に非膨潤性であり、かつ好ましくは着色ポリエステル粒子より大なる粒径の中空合成樹脂微粒子とを配合して目的とする着色樹脂水分散体を得る。かかる分散体をインクと見なし鳥口にて野書を行なえば品位高く耐水性のある記録が可能となる。

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 水に不溶ないしは難溶性でかつ有機溶剤に可溶である染料にて着色されたポリエステル樹脂を主成分とする微粒子0.1～40wt%

b) 平均外粒子径0.1～2.0 $\mu$ mであり、かつ内部に空洞を有する中空合成樹脂微粒子0.5～15重量%を必須成分とする着色微粒子水分散体。

【請求項2】 前記内部に空洞を有する樹脂粒子において、空洞内が実質的に水にて満たされている請求項1記載の着色微粒子水分散体。

【請求項3】 前記内部に空洞を有する樹脂微粒子が低級アルコールおよびまたはアルキレングリコールおよびまたはアルカノールアミン類に対して室温において非膨潤性である請求項1記載の着色微粒子水分散体。

【請求項4】 前記内部に空洞を有する樹脂微粒子がポリエステル樹脂を主成分とするものである請求項1記載の着色微粒子水分散体。

【請求項5】 前記内部に空洞を有する樹脂微粒子が架橋構造を有する樹脂成分からなる請求項1記載の着色微粒子水分散体。

【請求項6】 前記ポリエステル樹脂がイオン性基を20～2000eq./tonの範囲にて含有する請求項1記載の着色微粒子水分散体。

【請求項7】 前記ポリエステル樹脂に含有されるイオン性基がカルボン酸基の有機アミン塩である請求項1記載の着色微粒子水分散体。

【請求項8】 前記ポリエステル樹脂微粒子の平均粒子径が0.01～0.2 $\mu$ mの範囲にある請求項1記載の着色微粒子水分散体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ペイント、水性塗料、紙塗工剤、フィルム用コーティング材、等から記録材料にまで広く用いられている樹脂の水分散体に関する物であり、特に、筆記具、マーカー、マーキングペン、等から、各種印刷機、インクジェットプリンタ、強誘電体プリンタ等に用いられるインク記録材料として好適に用いることができる着色された樹脂粒子の水分散体に関する物である。

## 【0002】

【従来の技術】近年、環境問題対策があらゆる分野で求められており、プリンタ、印刷機、マーカー、筆記具等に用いられる記録材料、インキング材料にも脱溶剤化、水性化が求められてきている。水性の記録材料としては水溶性染料の水溶液を主体としたもの、顔料の微分散体を主体としたものが広く用いられている。

【0003】水溶性染料を用いた記録材料としては主として酸性染料、直接染料、一部の食品用染料等に分類される水溶性染料の水溶液に、保湿剤としてグリコール類、アルカノールアミン類、表面張力等の調製のための

2

界面活性剤、アルコール類、バインダー成分としての樹脂成分等を添加したものが用いられている。これら水溶性染料を用いた記録材料は筆先、あるいは記録系での目詰まりに対する高い信頼性から、最も一般的に用いられている。しかしながらかかる水溶性染料を用いた記録材料は、染料の水溶液であるが故に記録紙上にじみやすい。また、見掛けの乾燥速度を早める必要から記録紙に素早く浸透するように調製されるが故にインクのニジミによる記録品位の低下を余儀なくされている。また水溶性の染料であるがゆえに耐水性に劣ることは自明である。さらに記録紙に単に浸透し、乾燥固着しているだけの水溶性染料は「染着」しているとはいいいくなく耐光堅牢度は非常に低い。

【0004】以上述べたような水溶性染料を用いた記録材料の問題点を解決する方策として、エマルジョン、ラテックス等の樹脂微粒子を添加することが古くから検討されている。特開昭55-18418には、「ゴム、樹脂等の成分を乳化剤により微細粒子（粒径約0.01～数 $\mu$ m）の形で水中に分散せしめた一種のコロイド溶液」であるラテックスを添加したインクジェット記録用の記録剤に関する提案がある。好ましく用いられるラテックスとしてはスチレンーブタジエン共重合体ラテックス、アクリロニトリルーブタジエン共重合体ラテックス、ポリクロロブレンラテックス、ビニルピリジーンースチレンーブタジエンラテックス、ブチルゴムラテックス、ポリブタジエンラテックス、ポリイソブレンラテックス、多硫化ゴムラテックス、等の合成ゴム系ラテックス、あるいは、アクリルエステル系ラテックス、スチレンーブタジエンレジンラテックス、酢酸ビニル系ラテックス、塩化ビニル系ラテックス、塩化ビニリデン系ラテックス、等の合成樹脂系ラテックスが例示されている。

【0005】該提案において、添加できるラテックス粒子の粒子径は約0.01～数 $\mu$ mの範囲であるとされている。しかしながら、0.2 $\mu$ m未満の粒子径では記録紙上でインクのニジミ防止効果が不十分であり、高い記録品位を得ることはできない。また粒子径が1.0 $\mu$ m以上になるとノズルの目詰まりが頻繁になり信頼性の面から使用することは困難となる。したがって現実的に使用できる範囲は概0.2～1.0 $\mu$ mの範囲であると考えられる。かかる樹脂微粒子をインク中に添加した場合、粒子の比重と媒体の比重差による沈降あるいは浮上に関する注意が必要となる。水系インクの場合、媒体の比重は1.0から大きく離れることは難しい。およそ0.2 $\mu$ m以上の大きさの微粒子においてはブラウン運動による粒子の拡散力に比較して重力の効果が大きい。そのため、かかる領域では粒子比重と媒体比重の差を0.1以下、好ましくは0.07以下程度に抑える必要がある。

【0006】該特許提案に例示された合成ゴム系ラテックスの比重は概0.9～1.0の範囲にあり、かかる条

(3)

3

件をある程度満たすものの、合成ゴムの多くは分子内に不飽和二重結合を有し、耐光性、耐候性の面で問題がある。また加硫を行い不飽和結合を減じた場合には粒子の記録紙上への定着が阻害され、記録品位に問題がでる。さらに過度に加硫を行なうと比重が 1.1 以上となるため沈降の問題が生じる。さらにかかる合成ゴム系のラテックスはガラス転移温度が低いために室温で造膜しやすく、インクジェットノズル先端部にて乾燥された場合ノズルの目詰まりを生じやすく、しかも乾燥物が柔軟でやや粘着性を持つためその除去が非常に困難である。該特許に例示された合成樹脂ラテックスに関しては比重が 1.1 以上、特にハロゲン元素を含む合成樹脂の場合には比重 1.3~1.5 近くに達するため、ニジミ防止効果が発現する粒径範囲においてはすべて沈降が生じてしまう。さらにこれらのラテックス全般にいえることであるが、ラテックスを製造する際に用いられる乳化剤の多くはインクの泡立ちを促進しやすく、表面張力を必要以上に低下せしめるために問題が多い。

【0007】特開昭 54-146109 には溶剤にて膨潤され、かつ油性染料にて着色されたビニル重合体微粒子を添加した水溶性染料を用いた記録材料に関する提案がなされている。好適に用いられる重合体としては主に(メタ)アクリル酸エステル系共重合体微粒子が例示され、さらにガラス転移温度が 30℃ 以下であることが好適な条件であると記されている。該提案においては粒子径に関する記述は一切ない。かかる低ガラス転移温度でさらに溶剤にて膨潤した微粒子が室温乾燥した場合に造膜性を有することは自明であり、かかるインクを使用した場合にはノズル目詰まりが頻繁に生じるであろうことが容易に類推される。

【0008】(顔料分散体を用いた記録材料) 水溶性染料を用いた記録材料の欠点を改良するために、記録材としてカーボンブラック、あるいは有機顔料を用いる提案がなされている。このような顔料分散を用いた記録材料においてはインクの耐水性は大幅に改良される。しかしながらこれら顔料は比重が 1.5~2.0 と高く、分散粒子の沈降に対する注意が必要である。かかる高比重の顔料を安定的に分散させるためには平均粒子径を概 0.1 μm 以下にまで微分散することが必要であり、分散コストが高く非常に高価なインクとなる。さらに 0.1 μm 以下の粒子径ではニジミ防止効果は不十分であり高品位な記録文字・画像を得ることはできない。さらに分散に際して用いられる分散剤により表面張力、起泡性等のインク物性が制限される等の問題がある。

【0009】(着色樹脂粒子を用いた記録材料) 油溶性染料ないし疎水性染料により水分散性樹脂を着色する提案がインクジェット記録用インクとしてなされている。これらは「着色されたポリマー微粒子を記録剤として用いたインク」に関する提案である。例えば特開昭 54-58504 においては、疎水性染料溶液とビニル重合体

4

微粒子の混合物を水中油型分散させたインクが提案されている。ビニル重合体微粒子は疎水性染料溶液と混合されることにより染料溶液の溶媒にて膨潤し、さらに染料により着色されることが本文にて開示されている。疎水性染料を記録剤とするため、得られる画像は耐水性を有するものとなる。該提案では、連続相として水を用い、分散相として溶剤にて膨潤した着色ビニル重合体粒子を用いることにより、インク粘度の支配を水に持たせ、溶剤としてある程度高粘度(低揮発性)のものを用いることを許容させている。

【0010】特開昭 55-139471、特開平 3-250069 には染料によって染色された乳化重合または分散重合粒子を用いたインクが提案されている。提案の主旨は特開昭 54-58504 と同様、着色した粒子を分散質、水(透明)を媒体とすることによるニジミ防止であるが、この提案の場合には溶剤を含まないため、粒子が造膜することにより記録紙に定着されることが必要となる。造膜の必要、分散安定性の確保の観点より、望ましい粒子径はサブミクロン領域であることが示唆されている。いずれの提案においても水分散性樹脂はビニル重合体である。これらビニル重合体においては樹脂に対する染料の溶解度が低いために高濃度の着色を行うことは難しい。特開昭 54-58504 では重合体微粒子を溶剤にて膨潤させることにより染色性を稼ぐことが容認されているが、この場合にはノズル先端部での乾燥造膜によりノズル目詰まりの問題が生じる。

【0011】特開平 4-185672 には着色された樹脂粒子と水性媒体からなるインクにおいて水溶性化合物を水性媒体に溶解させることにより着色樹脂粒子と水性媒体との比重差を 0.04 以下とし、粒子の沈降を防止することが提案されている。ここに水溶性化合物としては無機塩類が好ましく用いられるとされている。しかしながら、かかる無機塩類を水性媒体に溶解したした場合、系内のイオン強度が増し、分散系の安定性が低下するために着色樹脂粒子は凝集しインクジェットインクとしての流体特性を保てない。特開平 4-185673、特開平 4-185674 には着色された樹脂粒子と水性媒体からなるインクにおいて着色樹脂粒子を溶剤にて膨潤させることにより実効的な比重を下げ、着色樹脂粒子と水性媒体との比重差を 0.04 以下にすることが提案されている。かかる場合には前述したようにノズル目詰まりを避けることが困難である。以上、主としてインクジェット記録用に用いられる記録材料を主としてレビューしてきたが、粒子の沈降、および乾燥造膜に伴う目詰まりは、筆記具、マーカー、マーキングペン、他の方式のプリンタ、印刷機においてかかる水性記録材料を用いた場合においても生じるものである。

【0012】本発明者等はかかる状況に鑑み鋭意研究を続けた結果、ポリエステル樹脂の水分散体が油性ないし疎水性染料により極めて高濃度に着色できることを見出

5

し、かかる着色ポリエステル樹脂微粒子の水分散体を筆記具用インク、あるいは各種プリンタ用記録剤として用いることを提案した。かかる着色ポリエステル微粒子を用いた記録材料は記録紙上での記録品位が良好であり、かつ乾燥造膜物の耐水性に優れるなどの特徴を有するものであるが、不織布、ウエス、布地、ニット、等のテキスタイルに記録を行う場合においての記録品位は十分なものではなかった。かかる繊維構造物の繊維密度が記録紙に比較して粗であるためである。また、紙質の悪いダンボール、再生紙等においても記録品位において不満足な場合があった。粒子径を大きくする事により記録品位が向上するであろうことは容易に類推される。が、その場合には顔料分散型記録剤と同様、粒子の沈降による不具合を生じることが、これもまた容易に類推される。

## 【0013】

【発明が解決しようとする課題】以上述べてきたように、顔料、着色樹脂粒子等を用いた微粒子分散型記録材料は、水溶性染料型の記録材料の問題点を克服し、高い記録品位を実現する可能性を秘めたものではあるが、粒子の沈降、ならびに乾燥造膜に伴う目詰まり等の信頼性の面で問題を残したものが多く、水溶性染料型記録剤の全てを代替するには至っていない。

## 【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らはかかる状況に鑑み、鋭意研究を続けた結果、次なる発明に到達した。すなわち本発明は、

a) 水に不溶ないしは難溶性でかつ有機溶剤に可溶である染料にて着色されたポリエステル樹脂を主成分とする微粒子0.1~40wt%

b) 平均外粒子径0.1~2.0 $\mu$ mであり、かつ内部に空洞を有する中空合成樹脂微粒子0.5~15重量%を必須成分とする着色水分散体であり、前記内部に空洞を有する樹脂粒子において、空洞内が実質的に水にて満たされていることを特徴とする着色水分散体であり、前記内部に空洞を有する樹脂微粒子が低級アルコールおよびまたはアルキレングリコールおよびまたはアルカノールアミン類に対して室温において非膨潤性であることを特徴とする着色水分散体であり、前記内部に空洞を有する樹脂微粒子がポリエステル樹脂を主成分とするものであることを特徴とする着色水分散体であり、前記空洞を有する樹脂微粒子が架橋構造を有する樹脂成分からなることを特徴とする着色水分散体であり、前記ポリエステル樹脂がイオン性基を20~2000eq./tonの範囲にて含有することを特徴とする着色水分散体であり、前記ポリエステル樹脂に含有されるイオン性基がカルボン酸基の有機アミン塩であることを特徴とする着色水分散体であり、前記ポリエステル樹脂微粒子の平均粒子径が0.01~0.2 $\mu$ mの範囲にあることを特徴とする着色水分散体である。

【0015】先ず、

(4)

6

a) 水に不溶ないしは難溶性でかつ有機溶剤に可溶である染料にて着色されたポリエステル樹脂を主成分とする微粒子について説明する

本発明におけるポリエステル樹脂は多価カルボン酸類と多価アルコール類との縮合により得られる。ポリエステル樹脂に用いられる多価カルボン酸類としては、ジカルボン酸として、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、1,5-ナフタルレンジカルボン酸、2,6-ナフタルレンジカルボン酸、ジフェン酸等の芳香族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸、p-(ヒドロキシエトキシ)安息香酸などの芳香族オキシカルボン酸、フェニレンジアクリル酸等の芳香族不飽和多価カルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、脂肪族不飽和多価カルボン酸、および、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸等を、また多価カルボン酸としては他にトリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸等の三価以上の多価カルボン酸等を例示できる。

【0016】ポリエステル樹脂に用いられる多価アルコール類としては脂肪族多価アルコール類、脂環族多価アルコール類、芳香族多価アルコール類等を例示できる。脂肪族多価アルコール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジメチロールヘプタン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の脂肪族ジオール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等のトリオールおよびテトラオール類等を例示できる。脂環族多価アルコール類としては1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、スピログリコール、水素化ビスフェノールA、水素化ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物およびプロピレンオキサイド付加物、トリシクロデカンジオール、トリシクロデカンジメタノール等を例示できる。

【0017】芳香族多価アルコール類としてはパラキシレングリコール、メタキシレングリコール、オルトキシレングリコール、1,4-フェニレングリコール、1,4-フェニレングリコールのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物およびプロピレンオキサイド付加物等を例示できる。さらにポリエステルポリオールとして、 $\epsilon$ -カプロラクトン等のラクトン類を開環重合して得られ

(5)

7

る、ラクトン系ポリエステルポリオール類等を例示することができる。これらの他、ポリエステル高分子末端の極性基の一部を封鎖する目的にて単官能単量体がポリエステルに導入される場合がある。単官能単量体としては、安息香酸、クロロ安息香酸、プロモ安息香酸、パラヒドロキシ安息香酸、スルホ安息香酸モノアンモニウム塩、スルホ安息香酸モノナトリウム塩、シクロヘキシルアミノカルボニル安息香酸、*n*-ドデシルアミノカルボニル安息香酸、ターシャールブチル安息香酸、ナフタレンカルボン酸、4-メチル安息香酸、3-メチル安息香酸、サリチル酸、チオサリチル酸、フェニル酢酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、オクタンカルボン酸、ラウリル酸、ステアリン酸、およびこれらの低級アルキルエステル、等のモノカルボン酸類、あるいは脂肪族アルコール、芳香族アルコール、脂環族アルコール等のモノアルコールを用いることができる。

【0018】本発明において好ましく用いられるポリエステル樹脂は多価カルボン酸成分に芳香族ジカルボン酸、およびまたは脂環族ジカルボン酸、多価アルコール成分に脂肪族ジオール、およびまたは、脂環族ジオールを用いたものである。本発明では、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールから得られるポリエステル樹脂、あるいは脂環族ジカルボン酸と脂肪族ジオールおよび脂環族ジオールから得られるポリエステル樹脂を用いる事が好ましい。

【0019】ポリエステル樹脂は、真空重合法、あるいは減圧重合法等の常法により得ることができる。前者は繊維、フィルム、ポリボトル等に用いられポリエチレンテレフタレート等を重合する際に用いられる方法であり比較的高分子量のポリエステルを得ることができる。後者はアルキッド樹脂等の不飽和ポリエステル樹脂を重合する際に用いられる方法であり、比較的低分子量のポリエステルが得られる。またこれらの常法他、酸クロライド法などによりポリエステル樹脂を得ることができる。本発明におけるポリエステル樹脂の数平均分子量は1000~20000であることが好ましく、さらに好ましくは1500~10000、またさらに好ましくは2000~5000である。分子量が低いと得られる塗膜の物性が不十分となる場合がある。また分子量が高すぎると乾燥造膜が阻害される場合がある。本発明におけるポリエステル樹脂のガラス転移温度は、20℃以上であることが好ましく、さらに40℃以上、なおさらに好ましくは50℃以上、そのうえさらに好ましくは60~80℃の範囲である。ガラス転移温度が低すぎると乾燥塗膜に粘着性が生じ、用途によって不都合となる場合がある。またガラス転移温度が高すぎると乾燥造膜が阻害される場合がある。

【0020】本発明における「水に不溶ないしは難溶性でかつ有機溶剤に可溶である染料」としては油性染料、分散染料、および一部の建浴染料を例示することが

8

できる。これらはカラーインデックスにおいて「Solvent Dye」、「Disperse Dye」、「Vat Dye」に分類されるものである。化学構造的には、アントラキノン系染料、アゾ系染料、ジスアゾ系染料、トリアゾ系染料、フタロシアニン系染料、インジゴ系染料、メチン系染料、ニトロ系染料、キノフタロン系染料、キノリン系染料、シアノメチン系染料、トリフェニルメタン系染料、キサンテン系染料などを使用できる。より具体的には、油性染料として

10 ・C. I. Solvent Yellow 96  
 ・C. I. Solvent Yellow 162  
 ・C. I. Solvent Red 49  
 ・C. I. Solvent Blue 25  
 ・C. I. Solvent Blue 35  
 ・C. I. Solvent Blue 38  
 ・C. I. Solvent Blue 64  
 ・C. I. Solvent Blue 70  
 ・C. I. Solvent Black 3

等を例示できる。また分散染料として

20 ・C. I. Disperse Yellow 33  
 ・C. I. Disperse Yellow 42  
 ・C. I. Disperse Yellow 54  
 ・C. I. Disperse Yellow 64  
 ・C. I. Disperse Yellow 198  
 ・C. I. Disperse Red 60  
 ・C. I. Disperse Red 92  
 ・C. I. Disperse Violet 26  
 ・C. I. Disperse Violet 35  
 ・C. I. Disperse Violet 38  
 30 ・C. I. Disperse Blue 56  
 ・C. I. Disperse Blue 60  
 ・C. I. Disperse Blue 87

から選択される少なくとも1種の染料が好ましく用いられる。

【0021】これらは特に耐光堅牢度、昇華堅牢度、色相、彩度に優れるものであり、プロセスカラー用三原色として好ましいものである。他に色相の微調整のために公知の顔料を併用してもよい。かかる染料は、ポリエステル樹脂に対して0.2~30重量%の範囲にて配合され、さらに好ましくは2~25重量%、なおさらに好ましくは5~20重量%、なおまたさらに好ましくは10~20重量%の範囲に配合される。配合量が少ないと十分なる着色濃度が得られない。また逆に配合量が多すぎると水分散体の安定性が損なわれる。

【0022】かかるポリエステル樹脂は、イオン性基を20~2000eq./tonの範囲にて含有することが好ましい。ポリエステルに導入してもよいイオン性基としては、スルホン酸アルカリ金属塩基あるいはスルホン酸アンモニウム塩基、カルボン酸アルカリ金属塩基あるいはカルボン酸アンモニウム塩基、硫酸基、リン酸基、ホ

50

(6)

9

スホン酸基、ホスフィン酸基もしくはそれらのアンモニウム塩、アルカリ金属塩等のアニオン性基、または第1級ないし第3級アミン基等のカチオン性基などを用いることができる。イオン性基はイオン性基含有単量体を用いる事により導入できる。カチオン性基を導入するためには、2-アミノプロパン1, 3ジオール、ニトリルモノアルカノール、ニトリルジアルカノール、ニトリルトリアルカノールを好ましく用いることができる。

【0023】スルホン酸アルカリ金属塩基あるいはスルホン酸アンモニウム塩基、をポリエステルに導入するためには、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2, 7ジカルボン酸、5〔4-スルホフェノキシ〕イソフタル酸、メタスルホ安息香酸等、スルホン酸基を有するモノないし多価カルボン酸類のアルカリ金属塩、アンモニウム塩などをポリエステルに共重合すればよい。Li、Na、K、等のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、1級ないし4級アルキルアンモニウムイオン、アルカノールアミン等との塩があげられる。イオン性基の含有量は、該ポリエステル樹脂に対し、20~2000m当量/1000gが必要とされ、好ましくは20~1000m当量/1000g、なお好ましくは50~500m当量/1000g、なおさらに好ましくは50~200m当量/1000gである。イオン性基はポリエステル樹脂微粒子に分散安定性を付与する働きを有し、イオン性基の含有量が所定の量より少ない場合には十分なる水分散性が得られない場合があり、またイオン性基の含有良が多すぎる場合にはポリエステル樹脂が水溶化し目的とする水分散体が得られない場合がある。

【0024】本発明に用いられるポリエステル樹脂に含有されるイオン性基は、カルボン酸基の有機アミン塩であることが特に好ましい。かかるイオン性基は、ポリエステル樹脂にカルボキシル基を導入し、その後に塩基により中和することによって得ることができる。塩基としてはアルカリ金属、アンモニア、その他有機アミン類を用いる事ができ、本発明では特に有機アミン類を用いる事が好ましい。ポリエステル樹脂にカルボキシル基を導入する方法としては、真空重合法においてはポリエステルの重合末期に無水トリメリット酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸等の多価カルボン酸無水物を系内に導入する方法を例示することができる。また減圧重合法においてはポリエステル末端に残るカルボキシル基をそのまま利用できる。有機アミンとしてはアルキルアミン、アルカノールアミン、アルキルアルカノールアミン、芳香族アミン、環状アミン、アルキレンジアミン等を用いる事ができ、特にアルカノールアミンの使用が好ましい。アルカノールアミンとしては、モノアルカノールアミン、ジアルキルモノアルカノールアミン、ジアルカノールアミン、モノアルキルジアルカノールアミン、トリ

10

アルカノールアミン、を例示することができ、好ましくはトリアルカノールアミンであり、さらに好ましくは2, 2', 2''-ニトリルトリエタノール、トリプロパノールアミン、トリブタノールアミン、トリヘキサノールアミンを用いることができる。

【0025】本発明におけるポリエステル樹脂微粒子の平均粒子径は、0.01~0.2μmの範囲にあることが好ましく、0.03~0.2μmの範囲がさらに好ましく、0.05~0.16μmの範囲がなお好ましく0.05~0.1μmの範囲がなおさらに好ましい。本発明におけるポリエステル樹脂微粒子の製法は特に限定されず、機械的あるいは、界面化学的な公知の分散手法を用いて得ることができる。すなわちポリエステル樹脂の溶液を界面活性剤等の乳化補助剤の存在下にホモジナイザーの如き高速の攪拌機により機械的に乳化し、脱溶剤する等の方法を用いることができる。あるいはジェットミル、フリーザーミル、ボールミル、アトライター、サンドミル等により樹脂を直接粉碎微分散する方法を用いることもできる。本発明においてポリエステル樹脂がイオン性基含有ポリエステル樹脂である場合には、ポリエステル樹脂が自己乳化性を有するため転送自己乳化法により微粒子を作製することができる。

【0026】ポリエステル樹脂の微粒子分散体は、イオン性基含有ポリエステル樹脂と水溶性有機化合物とをあらかじめ混合後に水を加える方法、イオン性基含有ポリエステル樹脂と水溶性有機化合物と水とを一括して混合加熱する方法等により得ることができる。またその際に界面活性剤等を併用することもできる。水溶性有機化合物としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ターシャールブチルセルソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等を用いることができる。水溶性有機化合物はイオン性基含有ポリエステル樹脂を水分散化した後に共沸等により除去することができるものが好ましい。本発明における好ましい着色ポリエステル樹脂の水分散体を得る好ましい方法として、所定量のカルボキシル基を有するポリエステル樹脂をまず重合し、該ポリエステル樹脂、染料、水溶性有機化合物、塩基を十分に混合溶解し、その後水を添加し水分散化し、必要に応じ水溶性有機化合物を共沸等により除去する方法を例示できる。またポリエステル樹脂の水分散体を得る後に染料を系内に添加し高温にて処理することによっても同様に着色水分散体を得る事ができる。

【0027】水分散体とは一般にエマルジョンあるいはコロイダルディスパーションと称される状態を意味するものである。イオン性基は水系媒体中において解離し、ポリエステル樹脂と水との界面に電気二重層を形成する。ポリエステル樹脂が微細なマイクロ粒子として水系内



11

に存在する場合には電気二重層の働きによりマイクロ粒子間には静電的な反発力が生じ、マイクロ粒子が水系媒体内にて安定的に分散する。ポリエステル樹脂微粒子の粒子径はイオン性基含有量、乳化の際のポリエステル樹脂と水溶性有機化合物との比、その外回転数、温度等の乳化条件により制御することが可能である。本発明の着色ポリエステル微粒子のゼータ電位は特にこれを限定するものではないが、20～70 mV、好ましくは30～60 mVの範囲である。また本発明ではポリエステルに不飽和単量体を導入し、水分散した後にスチレン、ジビニルベンゼン、アクリル酸ないしメタクリル酸、またはそれらのエステル等により分散微粒子を膨潤させ、後架橋させることもできる。

【0028】次に

b) 平均外粒子径0.1～2.0 μmであり、かつ内部に空洞を有する中空合成樹脂微粒子について説明する。本発明における中空粒子（中空合成樹脂微粒子）の外径は0.1～2.0 μmの範囲が必須であり、0.1～1.0 μmの範囲がより好ましく、0.2～0.8 μmの範囲がなお好ましく0.3～0.6 μmの範囲がなおさらに好ましい。本発明に用いられる中空粒子の中空率は5～95 vol%が好ましく、10～90 vol%の範囲がさらに好ましく、20～80 vol%がなお好ましく、30～70 vol%がなおさらに好ましい。

【0029】本発明においては粒子径分布の下限は、インクの粘度上昇等の問題が生じない限りにおいて制限はなく概0.01 μm程度までの範囲が許容される。しかしながら粒子径分布の上限は10 μm程度、好ましくは5 μm、さらに好ましくは3 μm以下に制御される必要がある。すなわち本発明における好ましい粒度分布は必ずしも正規分布ではなく、小径粒子側にやや尾を引いた形状が好ましい。本発明の中空粒子を構成する樹脂の比重は特に限定されないが好ましくは0.9～1.3の範囲、なお好ましくは0.95～1.10の範囲、さらに好ましくは0.93～1.00の範囲でありさらに好ましくは0.94～0.98の範囲である。本発明では、かかる中空粒子の空洞内が実質的に水にて満たされていることが好ましい。より正確にはかかる空洞内は本インクジェットインクの分散媒体である水系分散媒により満たされることが好ましい。かかる空洞は、インクが紙に印字され、乾燥した後は実質的に空気により満たされる。

【0030】かかる中空樹脂微粒子は、インク添加剤である水溶性有機化合物である低級アルコールおよびまたはアルキレングリコールおよびまたはアルカノールアミン類に対して非膨潤性であることが好ましい。ここに非膨潤性とは、樹脂のバルクとしての物性として該有機化合物に対して溶解しないことはもちろん、該有機化合物を20 wt%、好ましくは、10 wt%、さらに好ましくは5 wt%以上吸収しない樹脂であることを意味するものとし、また別の観点より、かかる樹脂粒子の水分散体にお

(7)

12

いて10℃以上、好ましくは5℃以上の造膜温度の低下を生じないことを意味するものとする。さらに別の観点よりは、樹脂の軟化温度、あるいはガラス転移温度以下の領域において、かかる水溶性有機化合物が存在することにより粒子形状の実効的な変化が生じないことを意味するものとする。インクに補助的に添加されるこれらの水溶性有機化合物に膨潤する場合にはノズル先端部にて樹脂粒子の乾燥造膜が生じ、ノズル目詰まりの原因となることはもちろん、本発明の必須要件である中空粒子の形態が保てなくなり、本発明の効果が消滅してしまう。

【0031】本発明に用いられる中空粒子は水系微分散体として用いられるが、かかる水分散体においては最低造膜温度が40℃以上であることが好ましく、60℃以上であることがさらに好ましく、なおさらには70～100℃の範囲であることが好ましく、そのうえさらに80～100℃の範囲であることが好ましい。かかる最低造膜温度を実現するためには樹脂のガラス転移温度、ないしは軟化温度が40℃以上、好ましくは60℃以上、さらに好ましくは70℃以上であることが好ましい。

【0032】かかる中空粒子の素材は特に限定されず、ビニル系、縮合系の公知のポリマーから適宜選択されて用いられる。かかる中空粒子としてはロームアンドハース社の「ローペイクOP-84J」、「ローペイクOP-62」、「ローペイクHP-91」、日本合成ゴム社の「SX863A」、大日本インキ化学社の「ボンコート」、「グランドールPP-1000」、「グランドールPP-1001」、「グランドールPP-2000」、旭化成工業の「ラテックスSBL8801」等として市販されているものを適宜選択して使用することができる。本発明において好ましく用いられる中空粒子の素材はポリエステル樹脂である。ここにポリエステル樹脂とは着色粒子に用いられるポリエステル樹脂と同様多価カルボン酸類と多価アルコール類との縮重合反応により得られるものである。ポリエステル樹脂の中空微粒子は着色微粒子と同様の手順にて得られたポリエステル微粒子（ただしこの場合には必ずしも着色されている必要はないが、着色されることを否定する物ではない）を、

1) 低イオン強度の水系媒体中にてガラス転移温度以上に加熱処理する方法、  
2) イオン性基含有ポリエステル樹脂粒子の水系分散体に水溶性有機化合物を添加した後に共沸により該水溶性有機化合物を除去する際に中空化する方

3) イオン性基含有ポリエステル樹脂粒子の水系分散体に溶剤を添加し、粒子を膨潤せしめた後にスプレイドライ等の方法にて乾燥させる際に中空化する方法、等により中空化することができ、その様にして得られたポリエステル中空粒子を用いることができる。

【0033】本発明においては低イオン強度の水系媒体中にてガラス転移温度以上に加熱処理する方法を用いることが最も好ましく、この方法によれば、加熱処理の温

13

度、系内のイオン強度（電界質濃度）により中空度を任意に制御できる。処理温度としてはポリエステル樹脂のガラス転移温度から200℃までの間の温度が好ましく、140℃以下の温度がさらに好ましく100℃以下がなお好ましく90℃以下がさらに好ましい。電解質濃度は1価イオンにて、0.2mol/l以下の範囲が好ましく、0.1mol/l以下がなお好ましく、0.05mol/l以下がさらに好ましい。またあらかじめ不飽和結合を有するポリエステル樹脂から中空粒子を得、ビニル重合性モノマーで膨潤架橋させることにより架橋ポリエステル樹脂からなる中空粒子を得ることも可能である。

【0034】本発明では着色ポリエステル微粒子と中空合成樹脂微粒子の両者を必須成分とするが、その含有量は、着色ポリエステル微粒子0.1～40wt%、中空合成樹脂微粒子0.5～15重量%が必須であり、着色ポリエステル微粒子2～40wt%、中空合成樹脂微粒子1～10重量%が好ましく、着色ポリエステル微粒子5～40wt%、中空合成樹脂微粒子2～8重量%がさらに好ましく、着色ポリエステル微粒子10～30wt%、中空合成樹脂微粒子2～8重量%がなお好ましい。なお残部は水系媒体が好ましい。なお本発明においては「着色ポリエステル樹脂微粒子の粒子径≦中空合成樹脂微粒子の粒子径」なる関係を満たすことが好ましい。ここに粒子径は平均粒子径ないしは最大粒子径である。

【0035】本発明の着色水分散体にはフッ素系、ないしはシリコン系の消泡剤などを添加することができる。さらに各種殺菌剤や防カビ剤、また必要に応じて、透明性を損なわない程度に無機、有機系の顔料類を添加することもできる。また5～50ppm程度の微量のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンの添加は水分散体の粘度を低下させるために好ましい場合がある。本発明の着色水分散体のpHは4以上が好ましく、6以上がさらに好ましく、7.5以上がまたさらに好ましく、7.5～9.5の範囲がなおさらに好ましい。本発明の着色水分散体の粘度は1.5～30センチポイズの範囲が好ましく、1.8～15センチポイズがさらに好ましく、2.0～10センチポイズの範囲がなおさらに好ましく、3.0～6.0センチポイズの範囲がその上好ましい。本発明の着色水分散体の表面張力は特にこれを限定するものではないが、25℃において、好ましくは10～72、さらに好ましくは20～70、またさらに好ましくは30～60dyn/cmである。

【0036】本発明の着色水分散体の粘度は特にこれを限定するものではないが、25℃において0.9～100、好ましくは1.0～20さらに好ましくは1.2～5.0、なおさらに好ましくは1.3～2.8センチポイズの範囲である。水系媒体には水溶性の各種添加剤を含むことができる。添加剤としては水溶性有機化合物を例示することができる。水溶性有機化合物としてはメタノール、エチルアルコール、プロパノール、イソプロパ

(8)

14

ノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチルセロソルブ、ターシャールブチルセロソルブ、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、グリセリン、2, 2', 2''-ニトリルトリエタノール、エチレンジアミン、アルキレングリコールモノエーテル等を例示できる。かかる水溶性有機化合物は水系媒体の50%を越えない範囲にて適宜添加することができる。本発明の水系媒体にはフッ素系、ないしはシリコン系の消泡剤などを添加することができる。さらに各種殺菌剤や防カビ剤、また必要に応じて、透明性を損なわない程度に無機、有機系の顔料類を添加することもできる。

【0037】また5～50ppm程度の微量のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンの添加は水分散体の粘度を低下させるために好ましい。本発明の水分散体のpHは4以上が好ましく、6以上がさらに好ましく、7.5以上がまたさらに好ましく、7.5～9.5の範囲がなおさらに好ましい。本発明では、耐光性、耐熱性向上を目的として紫外線吸収剤、酸化防止剤等を添加することができる。紫外線吸収剤、光安定剤としてはサリチレート系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等を用いることができる。金属不活性剤としてはN-サリシロイル-N'-アルデヒドヒドラジン、N-サリシロイル-N'-アセチルヒドラジン、N, N'-ジフェニル-オキサミド、N, N'-ジ(2-ヒドロキシフェニル)オキサミド等を用いることができる。オゾン劣化防止剤としては6-エトキシ-2, 4-トリメチル-1, 2ジヒドロキノリン、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン等を用いることができる。

【0038】ラジカル連鎖禁止剤（一次酸化防止剤）としてはフェノール系化合物、アミン系化合物、アスコルビン酸系化合物等を用いることができる。過酸化分解剤（二次酸化防止剤）としては硫黄系化合物、相乗剤としてはクエン酸、りん酸等を用いることができる。本発明ではベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾサリチレート系から選択される少なくとも1種の紫外線吸収剤を用いることが好ましい。これら酸化防止剤の配合量はポリエステル樹脂に対し0.01～5.0重量%、好ましくは0.02～1.0重量%、さらに好ましくは0.05～0.5重量%程度である。

【0039】本発明の着色水分散体における第1成分である着色ポリエステル樹脂の微粒子は高濃度かつ透明性の高い良好な着色性に関する機能を担う物である。かかる特性は本発明のポリエステル樹脂が染料の溶解に対し非常に大きな許容力を有するためであり、スチレン、アクリル、塩化ビニル等々のビニル系乳化重合により得られる水分散体では得ることができない。一方、本発明の着色水分散体における第2成分である中空合成樹脂微粒

(9)

15

子は記録品位、特にニジミの生じやすい被記録媒体におけるニジミ防止機能を担うものである。前述したとおり、記録剤に樹脂微粒子を添加した場合に記録品位が向上することは広く知られており、特許提案も多数なされている。しかしながらそれらは記録品位のみを問題とし、インク自身の保存安定性、インクジェットノズルの目詰まりに対する信頼性に対して何等配慮したものではない。本発明の目的とするところは保存安定性、目詰まりに対する信頼性を満足した上で高い記録品位を実現するインクを提供することであり、数ある中空合成樹脂微粒子の中でも特定の物のみがこの目的を満足することを見出した結果なされたものである。

【0040】本発明においては樹脂の比重と分散粒子径が同時に規定されるがこれらを両立することによって初めて保存安定性と記録品位の両立がなされるものである。さらにこの条件を満たした上で特定の軟化温度を有し、他のインク添加成分によりその物性が大きく影響されない特性を実現することによりノズル目詰まりに対する信頼性が確保されるのである。さらに本発明ではかかる特性を有する中空合成樹脂微粒子を、着色ポリエステル

テレフタル酸ジメチルエステル	96重量部、
イソフタル酸ジメチルエステル	92重量部、
5ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルエステル	6重量部、
エチレングリコール	72重量部、
ネオペンチルグリコール	103重量部、
テトラブトキシチタネード	0.1重量部、

を仕込み150～220℃で180分間加熱してエステル交換反応を行った。次いで、240℃に昇温した後、系の圧力を徐々に減じて30分後に10mmHgとし、90分間反応を続けた。共重合ポリエステル樹脂(A1)を得た。得られた共重合ポリエステル樹脂は平均分子

シクロヘキサジカルボン酸ジメチルエステル	196重量部、
エチレングリコール	102重量部、
トリシクロデカンジメタノール	99重量部、
テトラブトキシチタネード	0.1重量部、

を仕込み150～220℃で180分間加熱してエステル交換反応を行った。次いで、240℃に昇温した後、系の圧力を徐々に減じて30分後に10mmHgとし、★

無水トリメリット酸

60分間反応を行い、共重合ポリエステル樹脂(A2)を得た。得られた共重合ポリエステル樹脂は平均分子量は3500、酸価214eq./ton、ガラス転移温度は70℃であった。

【0043】〔着色水分散体の調製〕温度計、コンデンサー、攪拌羽根を備えた四つ口の10リットルセパラブルフラスコにポリエステル樹脂(A1)200重量部、メチルエチルケトン100重量部、テトラヒドロフラン50重量部、染料としてサーマルトランスファーSE 0780(油性染料ケーキ)〔BASF社製〕20重量

16

★ル微粒子とともに配合することがより好ましい結果を実現する。特筆すべきことはかかる構成において記録濃度が向上することである。この事実は、記録紙の繊維に沿って媒体(水)とともに浸透拡散していく着色ポリエステル微粒子成分が、添加された中空合成樹脂微粒子によりせき止られることによりニジミが抑制されるとともに、記録紙の表面近傍に比較的多く残るためであると理解することができる。本発明の限定条件を満足する中空合成樹脂微粒子において特にこの効果が際立って観察されることから、逆にニジミ防止効果の高さを評価できる。着色ポリエステル樹脂微粒子自体にもニジミ防止機能は備わっているが、本発明によりより高いニジミ防止機能が発現する物である。

【0041】以下に実施例を示し、本発明をより具体的に説明するが本発明はここに示す実施例に限定されるものではない。

#### 【実施例】

〔ポリエステル樹脂の重合〕温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、

※子量は3100、酸価5eq./ton、ガラス転移温度は58℃、スルホン酸ナトリウム基当量98eq. ton、であった。

【0042】温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、

シクロヘキサジカルボン酸ジメチルエステル	196重量部、
エチレングリコール	102重量部、
トリシクロデカンジメタノール	99重量部、
テトラブトキシチタネード	0.1重量部、

★120分間反応を続けた。その後オートクレーブ中を窒素ガスで置換し、大気圧とした。温度を200℃に保ち、

4重量部を加え、

部を仕込み70℃にて溶解した。次いで70℃のイオン交換水500重量部を加え、水分散化した後、蒸留用フラスコにて留分温度が103℃に達するまで蒸留し、着色ポリエステル水分散体(B1)とした。得られたポリエステル水分散体に存在する微分散粒子の平均粒子径は0.12μm、ゼータ電位は-46mVであった。温度計、コンデンサー、攪拌羽根を備えた四つ口の10リットルセパラブルフラスコにポリエステル樹脂(A2)200重量部、メチルエチルケトン200重量部、テトラヒドロフラン100重量部、染料としてC. I. Di

(10)

17

sperse Red 60 (AmesNega) [三井東圧染料製] コンクケーキ 10 重量部、マクロレックスイエロー 3G [BAYER 社製] 10 重量部を仕込み 70℃にて溶解した。次いで塩基として 2, 2', 2''- ニトリルトリエタノール 6 重量部を加えた後、70℃のイオン交換水 500 重量部を加え、水分散化した後、蒸留用フラスコにて留分温度が 103℃に達するまで蒸留し、冷却後 \*

テレフタル酸ジメチルエステル	80 重量部、
イソフタル酸ジメチルエステル	80 重量部、
5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルエステル	6 重量部
エチレングリコール	68 重量部、
ネオペンチルグリコール	114 重量部、および
テトラブトキシチタネート	0.1 重量部

を仕込み 120~220℃で 120 分間加熱してエステル交換反応を行った。次いで、反応系の温度を 180℃ ※

フマル酸

ハイドロキノン

を加え、200℃にて 60 分間反応を続け、その後、反応系の温度を 220~240℃に上げ、系の圧力 1~10 mmHg として 60 分間反応を続けた結果、共重合ポリエステル樹脂 (A) を得た。

【0045】得られた共重合ポリエステル樹脂は数平均分子量は 2800、スルホン酸ナトリウム基当量 118 eq./ton、ガラス転移温度は 54℃であった。温度計、コンデンサー、攪拌羽根を備えた四つ口の 10 リットルセパラブルフラスコにポリエステル樹脂 (A) 200 重量部、メチルエチルケトン 200 重量部、テトラヒドロフラン 100 重量部を仕込み 70℃にて溶解した。次いで 70℃のイオン交換水 500 重量部を加えた。系内では転相自己乳化が生じ、水分散体が生成した。さらに

蒸留用フラスコにて留分温度が 103℃に達するまで蒸留し、冷却後に水を加え固形分濃度を 25% のポリエステル水分散体 (B) とした。得られたポリエステル水分散体に存在する微分散粒子の平均粒子径は 0.31 μm、ゼータ電位は -59 mV、SEM 観察による粒子形状はほぼ球形・中実であった。

【0046】得られた粒子の水分散体を人工腎臓 (AKH) モジュール [東洋紡績 (株) 製] により濾液側の電 ★

着色ポリエステル微粒子 (B1)

エチレングリコール

エチルアルコール

中空架橋ポリエステル微粒子 (C)

水

(不揮発分換算) 15.0 wt%

4.0 wt%

1.0 wt%

(不揮発分換算) 5.0 wt%

残

ここに中空架橋ポリエステル微粒子 (C) は、

平均粒子径 0.45 μm

中空率 33 vol%

見掛け比重 1.12 (空洞内を水が占めた場合)

最低造膜温度 &gt; 150℃

である。本樹脂はメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、ニトリルトリエタ

18

\* に水を加え固形分濃度を 25% の着色ポリエステル水分散体 (B2) とした。得られたポリエステル水分散体に存在する微分散粒子の平均粒子径は 0.22 μm、ゼータ電位は -55 mV であった。

【0044】 [中空ポリエステル粒子の調製] 温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、

80 重量部、
80 重量部、
6 重量部
68 重量部、
114 重量部、および
0.1 重量部

※に下げ、

20 重量部

0.1 重量部

★導率が 10 μS/cm に達するまで透析洗浄し、最終的にイオン交換水にて不揮発分濃度 10 wt% のポリエステル樹脂粒子水分散体を得た。得られた水分散体を染色試験機ミニカラー [テクサム技研社製] のステンレスポットに仕込み、昇温速度 3℃/分にて 130℃まで昇温し、その後 60 分 130℃を保った後に室温まで水冷した。処理後の水分散体中に存在する粒子は内部に多数の空洞を有する中空粒子であった。得られた水分散体を脱イオン水にて希釈し固形分濃度を 5% に調整したポリエステル粒子水分散体とした。水分散体 1000 重量部をセパラブルフラスコに仕込み静かに攪拌しながら、過酸化ベンゾイル 1 重量% を溶解した蒸留スチレン 50 重量部を滴下し 30 分間攪拌を続けたのち、系の温度を 80℃に上げ 300 分間反応を続けた。系を室温まで冷却した。得られた水分散体中に存在する粒子は粒子径約 0.45 μm、中空率 54 vol% の中空粒子 (C) であった。

【0047】

【実施例 1】下記構成となるように試料を混合調製し、

1. 0 μm のメンブレンフィルターにて濾過し記録剤 (1) を得た。

ノールに対して溶解せず、膨潤している様子も観察されなかった。さらに不揮発分濃度を 20 wt% に調製した水分散体 100 wt 部にイソプロピルアルコール 10 wt 部を添加した場合においても最低造膜には変化がなく、粒子径にも変化がないため低級アルコールによる膨潤性は事実上ないと判断された。

【0048】記録剤の粘度は 2.8 センチポイズ、表面

(11)

19

張力は $58 \text{ dyn/cm}$ に調整された。また以下に示す実施例、比較例においても一定条件下にて比較すべき観点より記録剤粘度は $2.5 \sim 4.0$ センチポイズの範囲内に、表面張力は $50 \sim 60 \text{ dyn/cm}$ の範囲に入るように調整された。なお平均粒子径は光散乱式粒度分布計、樹脂比重は浮沈法、最低造膜温度は常法にて測定した。得られた試作記録剤(1)を用いて烏口にて、再生紙に幅 $0.3 \text{ mm}$ の線を罫がき、記録品位を目視評価した。また書道用半紙にも同様に $0.3 \text{ mm}$ の線を罫がき、本来の線幅と実際に罫かれた線幅より線の太りを求

20

\*め、ニジミ幅とした。罫書を行なった紙をイオン交換水に5分間浸し、色材のニジミだしの有無をもって耐水性を評価した。絵筆により記録紙上に乾燥平均膜厚(重量換算) $1.0 \mu\text{m}$ となるようにベタ画像を形成しマクベス光学濃度計にて記録濃度を計測した。さらに試作記録剤を深さ $10 \text{ cm}$ の試験管に満たし、密封して3ヶ月間静置し、三ヶ月後に試験管の最下部における沈殿物の有無をもって保存安定性の評価を行なった。結果を表1.に示す。

【表1】

	着色 PES 粒子	合成 樹脂 粒子	記録品位 [目視]	ニジミ幅 [ $\mu\text{m}$ ]	光学濃度 [O.D.]	耐 水 性	沈殿物 [有無]
実施例1	B1	架橋PES	◎	35	1.7	○	無
実施例2	B1	OP-84J	◎	30	1.7	○	無
実施例3	B1	HP-91	◎	25	1.7	○	無
実施例4	B1	SX863A	◎	30	1.7	○	無
実施例5	B1	PP-2000	◎	35	1.7	○	無
実施例6	B2	架橋PES	◎	35	1.7	○	無
実施例7	B2	SX863A	◎	40	1.7	○	無
実施例8	B2	PP-2000	◎	35	1.6	○	無
比較例1	水溶性染料		×	125	1.2	×	無
比較例2	B1	-	△	80	1.3	○	無
実施例3	顔料水分散体		△	95	1.4	○	有

なお表1. 中 記録品位(目視): 1線長 $1 \text{ cm}$ あたり 30※である。

のヒゲ状ノイズ(フェザリング)

1本未満 ◎

1~2本 ○

2~4本 △

4本以上 ×

※

着色ポリエステル微粒子(B1)

イソプロピルアルコール

ニトリルトリエタノール

中空粒子OP-84J

(不揮発分換算) 15.0wt%

0.8wt%

0.2wt%

(不揮発分換算) 5.0wt%

残

ここに中空粒子OP-84Jはスチレン-アクリル系共重合体からなる共重合体樹脂中空粒子水分散体であり、ローペイクOP-84J[ローム・アンド・ハース社]として市販されているものである。

平均粒子径  $0.55 \mu\text{m}$

中空率 26vol%

最低造膜温度  $150^\circ\text{C}$

見掛け比重 1.04

である。本樹脂は、メタノール、エタノール、エチレングリコール、ニトリルトリエタノールに対して溶解しな

【0049】

【実施例2】下記組成の記録剤(2)を実施例1と同様の手順にて調製し、同様の評価を行なった。結果を表1.に示す。

かった、ただしメタノール、イソプロパノールに対し若干膨潤が観察された。不揮発分濃度を20wt%に調製した水分散体100wt部にイソプロピルアルコール10wt部を添加した場合においては最低造膜が約 $10^\circ\text{C}$ 低下したが、粒子径には検出できる程の変化がないため低級アルコールによる膨潤性は低いと判断された。

【0050】

【実施例3】下記組成の記録剤(3)を実施例1と同様の手順にて調製し、同様の評価を行なった。結果を表1.に示す。

(12)

21

着色ポリエステル微粒子 (B1)

エチレングリコール

イソプロピルアルコール

HP-91

水

ここに中空粒子HP-91 Jはスチレン-アクリル系共重合体からなる共重合体樹脂中空粒子水分散体であり、ローペイクOP-84 J [ローム・アンド・ハース社]として市販されているものである。

平均粒子径 1.0 μm

中空率 51 vol%

最低造膜温度 150℃

見掛け比重 1.02

である。本樹脂は、メタノール、エタノール、エチレングリコール、ニトリルトリエタノールに対して溶解しな\*

着色ポリエステル微粒子 (B1)

プロピレングリコール

ブタノール

ニトリルトリエタノール

クエン酸

SX863A

水

ここにSX863Aは架橋スチレン-アクリル系共重合体からなる共重合体樹脂中空粒子水分散体であり、[日本合成ゴム社]から市販されているものである。

平均粒子径 0.50 μm

中空率 34 vol%

最低造膜温度 &gt;150℃

見掛け比重 1.04

である。本樹脂は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ニトリルトリエタノール※

着色ポリエステル微粒子 (B1)

エチレングリコール

グランドールPP-2000

水

ここにグランドールPP-2000は架橋スチレン-アクリル系共重合体からなる共重合体樹脂中空粒子水分散体であり、[大日本インキ化学社]から市販されているものである。

平均粒子径 0.35 μm

中空率 34 vol%

最低造膜温度 &gt;150℃

見掛け比重 1.02

である。本樹脂は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ニトリルトリエタノールに対して溶解せず、膨潤もしなかった。不揮発分濃度を20wt%に調製した水分散体100wt部にイソプロピルアルコール10wt部を添加した場合においても最低造膜温度は>150℃以上であり、膨潤性は事実上無いと判断された。

22

(不揮発分換算) 15.0wt%

5.0wt%

1.0wt%

(不揮発分換算) 5.0wt%

残

\* かった、ただしメタノール、イソプロパノールに対し若干膨潤が観察された。不揮発分濃度を20wt%に調製した水分散体100wt部にイソプロピルアルコール10wt部を添加した場合においては最低造膜が約10℃低下したが、粒子径には検出できる程の変化がないため低級アルコールによる膨潤性は低いと判断された。

【0051】

【実施例4】下記組成の記録剤(4)を実施例1と同様の手順にて調製し、同様の評価を行なった。結果を表1.に示す。

(不揮発分換算) 15.0wt%

5.0wt%

0.8wt%

0.2wt%

0.1wt%

(不揮発分換算) 2.0wt%

残

※ルに対して溶解せず、膨潤もしなかった。不揮発分濃度を20wt%に調製した水分散体100wt部にイソプロピルアルコール10wt部を添加した場合においても最低造膜温度は>150℃以上であり、膨潤性は事実上無いと判断された。

【0052】

【実施例5】下記組成の記録剤(5)を実施例1と同様の手順にて調製し、同様の評価を行なった。結果を表1.に示す。

(不揮発分換算) 15.0wt%

5.0wt%

(不揮発分換算) 2.0wt%

残

【0053】

【実施例6】実施例1において着色ポリエステル微粒子(B1)を(B2)に代え、記録剤(6)とした。

【0054】

【実施例7】実施例4において着色ポリエステル微粒子(B1)を(B2)に代え、記録剤(7)とした。

【0055】

【実施例8】実施例5において着色ポリエステル微粒子(B1)を(B2)に代え、記録剤(8)とした。以下同様に評価した。結果を表1.に示す。

【0056】

【実施例9】着色ポリエステル水分散体(B2)の製造と同様の方法にて、染料のみを

・マクロレックスイエロー3G [BAYER社製]

50 ・スミカロンレッドS-BLFコンクケーキ [住友化学]

(13)

23

社製]

・スピロブルー2BNH [保土ヶ谷化学]

・オイルブラックHBB [オリエン化学]

に代え、それぞれイエロー水分散体(Y2)、マゼンタ分散体(M2)、シアン分散体(C2)、ブラック分散体(K2)とした。これら4色の着色ポリエステル微粒子を用い、実施例1の処方にしたがって、4色の記録液を作製した。得られた記録剤をカラープリンタ「イメージジェットIO-735X」[シャープ社製]に仕込み、画像処理ソフト「フォトショップ」(アドビ社製)を用いフォトCDに書き込まれた写真調画像をPPC用A4用紙にプリントした。得られた画像は良好な色再現\*

水溶性染料 C. I. Direct Blue 86 精製品

エチレングリコール

イソプロピルアルコール

ニトリルトリエタノール

水

1. 0wt%

5. 0wt%

0. 8wt%

0. 2wt%

残

染料の精製操作は主に無機不純物である硫酸ナトリウムの除去を意味する。本試作インクは樹脂粒子を含まない所謂典型的な水溶性染料型インクである。

着色ポリエステル微粒子(B1)

エチレングリコール

水

※【0058】

【比較例2】下記組成の記録剤(10)を実施例1と同様の手順にて調製し、同様の評価を行なった。

(不揮発分換算) 15. 0wt%

5. 0wt%

残

【0059】

【比較例3】マゼンタ顔料C. I. Pigment Red 122 25重量部、スチレン-マレイン酸共重合体部分エステル樹脂(水溶液)不揮発分換算5重量部、水70重量部をボールミルポットに仕込み、24時間分散処理し、1 $\mu$ mメンブレンフィルターにて濾過し記録剤

16とした。

【0060】

【発明の効果】以上述べてきたように、本発明の着色水分散体は高記録品位を有する記録剤として優れた特性を有する物であり、筆記具から各種プリンター、印刷機等に広く用いることができるものである。

【手続補正書】

【提出日】平成8年5月17日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ペイント、水性塗料、紙塗工剤、フィルム用コーティング材、等から記録材料にまで広く用いられている樹脂の水分散体に関する物であり、特に、筆記具、マーカー、マーキングペン、等から、各種印刷機、強誘電体プリンタ等に用いられる記録材料として好適に用いることができる着色された樹脂粒子の水分散体に関する物である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】本発明におけるポリエステル樹脂微粒子の平均粒子径は、0.01~0.2 $\mu$ mの範囲にあることが好ましく、0.03~0.2 $\mu$ mの範囲がさらに好ましく、0.05~0.16の範囲がなお好ましく0.05~0.1 $\mu$ mの範囲がなおさらに好ましい。本発明におけるポリエステル樹脂微粒子の製法は特に限定されず、機械的あるいは、界面化学的な公知の分散手法を用いて得ることができる。すなわちポリエステル樹脂の溶液を界面活性剤等の乳化補助剤の存在下にホモジナイザーの如き高速の攪拌機により機械的に乳化し、脱溶剤する等の方法を用いることができる。あるいはジェットミル、フリーザーミル、ボールミル、アトライター、サンドミル等により樹脂を直接粉碎微分散する方法を用いることもできる。本発明においてポリエステル樹脂がイオン性基含有ポリエステル樹脂である場合には、ポリエス

(14)

テル樹脂が自己乳化性を有するため転相自己乳化法により微粒子を作製することができる。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】本発明においては粒子径分布の下限は、記録剤粘度上昇等の問題が生じない限りにおいて制限はなく概0.01 $\mu$ m程度までの範囲が許容される。しかしながら粒子径分布の上限は10 $\mu$ m程度、好ましくは5 $\mu$ m、さらに好ましくは3 $\mu$ m以下に制御される必要がある。すなわち本発明における好ましい粒度分布は必ずしも正規分布ではなく、小径粒子側にやや尾を引いた形状が好ましい。本発明の中空粒子を構成する樹脂の比重は特に限定されないが好ましくは0.9~1.3の範囲、なお好ましくは0.95~1.10の範囲、さらに好ましくは0.93~1.00の範囲でありさらに好ましくは0.94~0.98の範囲である。本発明では、かかる中空粒子の空洞内が実質的に水にて満たされていることが好ましい。より正確にはかかる空洞内は本着色微粒子水分散体の分散媒体である水系分散媒により満たされることが好ましい。かかる空洞は、記録剤が紙に印字され、乾燥した後には実質的に空気により満たされる。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】かかる中空樹脂微粒子は、添加剤である水溶性有機化合物である低級アルコールおよびまたはアルキレングリコールおよびまたはアルカノールアミン類に対して非膨潤性であることが好ましい。ここに非膨潤性とは、樹脂のバルクとしての物性として該有機化合物に対して溶解しないことはもちろん、該有機化合物を20wt%、好ましくは、10wt%、さらに好ましくは5wt%以上吸収しない樹脂であることを意味するものとし、また別の観点より、かかる樹脂粒子の水分散体において10℃以上、好ましくは5℃以上の造膜温度の低下を生じないことを意味するものとする。さらに別の観点よりは、樹脂の軟化温度、あるいはガラス転移温度以下の領域において、かかる水溶性有機化合物が存在することにより粒子形状の実効的な変化が生じないことを意味するものとする。記録剤に補助的に添加されるこれらの水溶

性有機化合物に膨潤する場合にはペン先端部にて樹脂粒子の乾燥造膜が生じ、ペン目詰まりの原因となることはもちろん、本発明の必須要件である中空粒子の形態が保てなくなり、本発明の効果が消滅してしまう。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】本発明の着色水分散体における第1成分である着色ポリエステル樹脂の微粒子は高濃度かつ透明性の高い良好な着色性に関する機能を担う物である。かかる特性は本発明のポリエステル樹脂が染料の溶解に対し非常に大きな許容力を有するためであり、スチレン、アクリル、塩化ビニル等々のビニル系乳化重合により得られる水分散体では得ることができない。一方、本発明の着色水分散体における第2成分である中空合成樹脂微粒子は記録品位、特にニジミの生じやすい被記録媒体におけるニジミ防止機能を担うものである。前述したとおり、記録剤に樹脂微粒子を添加した場合に記録品位が向上することは広く知られており、特許提案も多数なされている。しかしながらそれらは記録品位のみを問題とし、記録剤自身の保存安定性、ペン先の目詰まりに対する信頼性に対して何等配慮したものではない。本発明の目的とするところは保存安定性、目詰まりに対する信頼性を満足した上で高い記録品位を実現するインクを提供することにあり、数ある中空合成樹脂微粒子の中でも特定の物のみがこの目的を満足することを見出した結果なされたものである。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】削除

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正内容】

【0060】

【発明の効果】以上述べてきたように、本発明の着色水分散体は高記録品位を有する記録剤として優れた特性を有する物であり、筆記具から印刷機等に広く用いることができるものである。



(15)

フロントページの続き

(72)発明者 山田 陽三  
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

